

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Ando et al
App'n 10/687,611
Filed 10/20/03
Q 78099
2 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 4月16日

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-111280

[ST.10/C]:

[JP2003-111280]

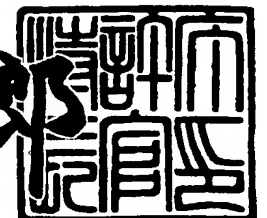
出 願 人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 7月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3052321

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155787

【提出日】 平成15年 4月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/004
C23F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 安藤 信雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 森馬 洋

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 荒木 香

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 末次 益実

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-308103

【出願日】 平成14年10月23日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、酸発生剤、及び芳香環を有し、分子量 1 0 0 0 以下であり、1 9 0 n m ~ 2 6 0 n m の波長領域に、モル吸光係数が 1 0 0 0 リットル / (m o l * c m) 以上の光吸収を持つ化合物を含有し、該化合物が樹脂に対して 0 . 0 1 ~ 2 0 重量% の範囲であることを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】

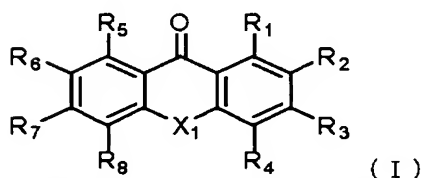
芳香環を有し、分子量 1 0 0 0 以下であり、1 9 0 n m ~ 2 0 0 n m の波長領域に、モル吸光係数が 1 0 0 0 リットル / (m o l * c m) 以上の光吸収を持つ化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

芳香環を有し、分子量 1 0 0 0 以下であり、2 4 0 n m ~ 2 6 0 n m の波長領域に、モル吸光係数が 1 0 0 0 リットル / (m o l * c m) 以上の光吸収を持つ化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

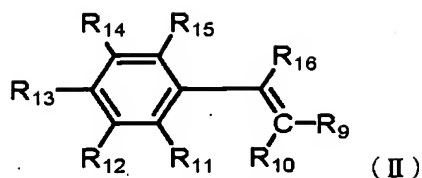
1 9 0 n m ~ 2 6 0 n m の波長領域に光吸収を持つ化合物が下式 (I)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、互いに独立に水素原子、分岐していてもよいアルキル基、分岐していてもよいアルコキシ基、又は水酸基を表す。式中、 X_1 は、硫黄原子、酸素原子、又は CH_2 基を表す。

)

で示される化合物及び下式 (II)



(式中、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は、互いに独立に水素原子、分岐していてもよいアルキル基、分岐していてもよいアルコキシ基、カルボン酸エステル基、シアノ基、アミノ基、フェニル基、カルボニル基、水酸基、又はハロゲン原子を表す。ここで、アルキル基又はアルコキシ基の任意の炭素原子は、窒素原子で置換されていてもよい。式中の二重結合（ベンゼン環を除く）を含む構造は、シス型、トランス型のいずれの構造もとり得る。）

で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】

さらに、有機塩基化合物をクエンチャーとして含有する請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー（Rayleigh）の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザーが有望視されている。

【 0 0 0 3 】

エキシマレーザー露光機に用いられるレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いので、エキシマレーザー光に曝される時間はできるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられる。

また、近年レジスト膜厚の薄膜化やイオン注入工程等の高反射の基板へのKrFやArFレジストの適用が進んでおり、定在波効果のレジスト性能、特に形状と線幅の変動に与える影響が大きくなっている。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、従来公知の化学増幅型レジスト組成物では、定在波の影響により、レジスト側壁が波打つ現象、又はラインエッジラフネスすなわちパターン側壁の平滑性が低下する現象が発生し、線幅の均一性が悪くなるという問題点が生じる。これに関し、従来から、基板からの反射光の影響を押さえるために、反射防止膜を用いる技術があった（例えば、特許文献1参照）。

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】

特表平11-511194号公報

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、KrFやArFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に高反射基板への適用時に生じる又はレジスト膜厚の薄膜化によって生じる、定在波効果によるパターン壁面の平滑性の低下を改善したポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

、本発明者らは、上記の課題を改善すべく、化学増幅型ポジ型レジスト組成物について鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有し、特定の波長領域に、特定のモル吸光係数の光吸収を持つ化合物を含有させた化学増幅型ポジ型レジスト組成物

が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

【課題を解決するための手段】

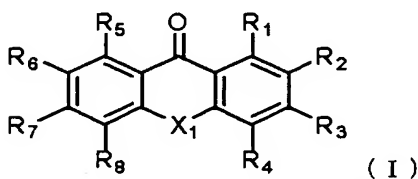
すなわち、本発明は、それ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、酸発生剤、及び芳香環を有し、分子量1000以下であり、190nm～260nmの波長領域に、モル吸光係数が1000リットル/(mol*cm)以上の光吸収を持つ化合物を含有し、該化合物が樹脂に対して0.01～20重量%の範囲である化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の組成物は、芳香環を有し、分子量1000以下であり、190nm～260nmの波長領域に、モル吸光係数が1000リットル/(mol*cm)以上の光吸収を持つ化合物を含有し、好ましくはモル吸光係数が5000リットル/(mol*cm)以上の光吸収を持つ化合物を含有することが好ましい。

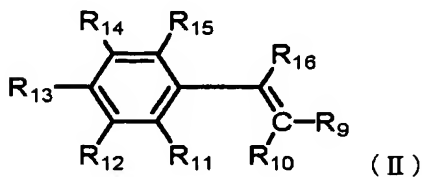
本発明において、芳香環を有し、分子量1000以下であり、190nm～260nmの波長領域に、モル吸光係数が1000リットル/(mol*cm)以上の光吸収を持つ化合物としては、例えば下式(I)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、互いに独立に水素原子、分岐していてもよいアルキル基、分岐していてもよいアルコキシ基、又は水酸基を表す。式中、 X_1 は、硫黄原子、酸素原子、又は CH_2 基を表す。

)

で示される化合物及び下式(II)

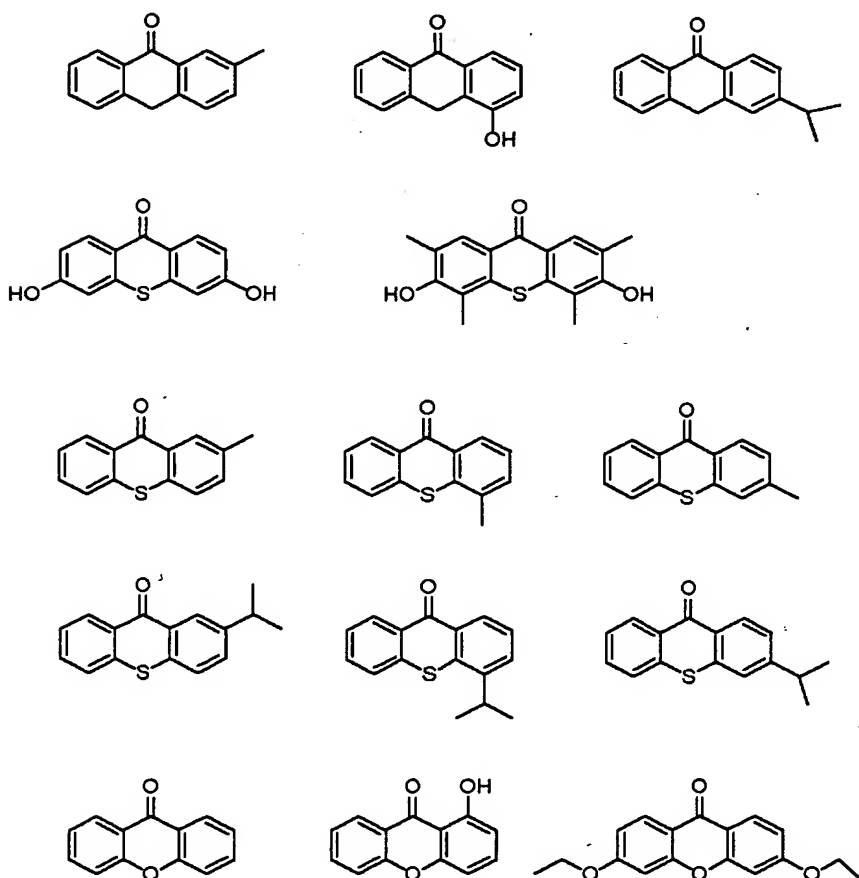


(式中、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は、互いに独立に水素原子、分岐していてもよいアルキル基、分岐していてもよいアルコキシ基、カルボン酸エステル基、シアノ基、アミノ基、フェニル基、カルボニル基、水酸基、又はハロゲン原子を表す。ここで、アルキル基又はアルコキシ基の任意の炭素原子は、窒素原子で置換されていてもよい。式中の二重結合(ベンゼン環を除く)を含む構造は、シス型、トランス型のいずれの構造もとり得る。)

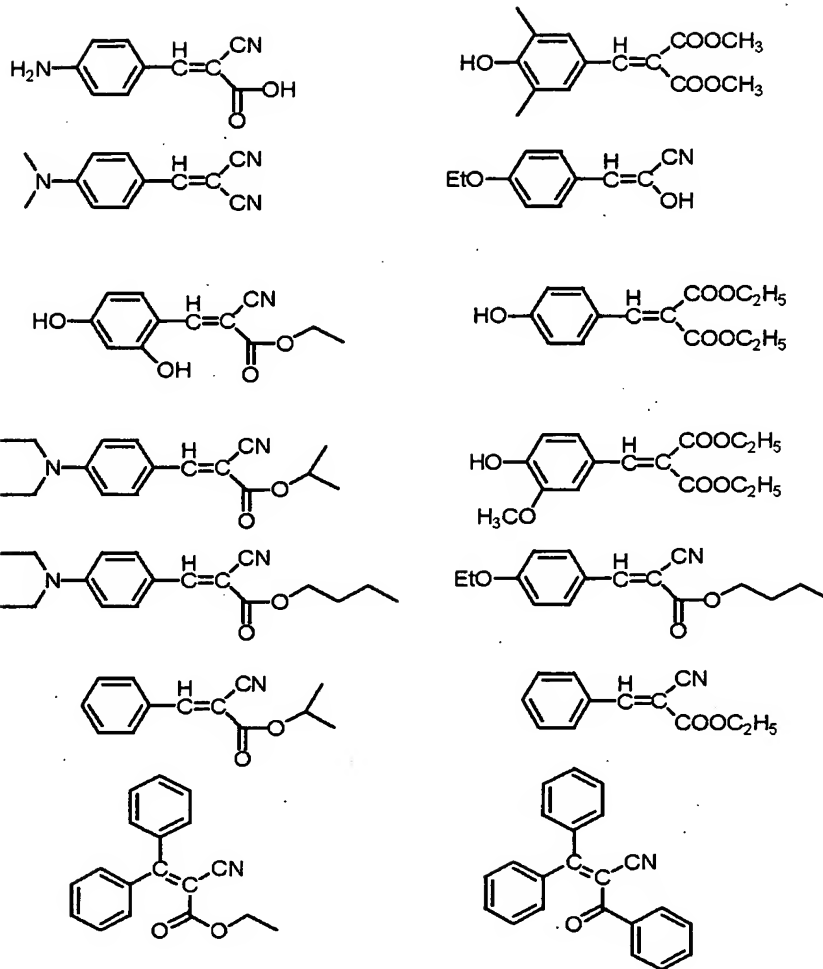
で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

該化合物は、2種以上の混合物として使用することもできる。該化合物の代表例としては、以下の各式で示される化合物が挙げられる。

【0010】



【001.1】



【001.2】

本発明の化学増幅型レジスト組成物は、放射線の作用により酸を発生する酸発生剤を含有し、放射線照射部で酸発生剤から発生する酸の触媒作用を利用するものである。

具体的には、放射線照射部で発生した酸が、その後の熱処理 (post exposure bake) によって拡散し、樹脂等の保護基を解裂させるとともに酸を再生成することにより、その放射線照射部をアルカリ可溶化するものである。

【001.3】

本発明におけるそれ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂は、酸の作用により解裂しうる保護基を有し

、それ自体ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用により上記保護基が解裂した後はアルカリ水溶液に可溶となる樹脂であり得る。

該樹脂は、例えば、アルカリ可溶性樹脂に、酸の作用により解裂しうる保護基を導入したものであり得る。

該アルカリ可溶性樹脂として、フェノール骨格を有するアルカリ可溶性樹脂や、(メタ)アクリル酸エステル骨格を有し、エステルのアルコール側に脂環式環及びカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂などが挙げられる。具体的には、ポリビニルフェノール樹脂、ポリイソプロペニルフェノール樹脂、これらポリビニルフェノール樹脂又はポリイソプロペニルフェノール樹脂の水酸基の一部がアルキルエーテル化された樹脂、ビニルフェノール又はイソプロペニルフェノールと他の重合性不飽和化合物との共重合樹脂、(メタ)アクリル酸の脂環式エステルの重合体であって、その脂環式環にカルボキシル基を有する樹脂、(メタ)アクリル酸の脂環式エステルと(メタ)アクリル酸との共重合樹脂などが挙げられる。

このような、アルカリ水溶液に対しては溶解抑止能を持つが、酸に対しては不安定な基は、公知の各種保護基であることができる。例えば、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル及びtert-ブトキシカルボニルメチルのような4級炭素が酸素原子に結合する基；メトキシメチル、エトキシメチル、1-エトキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-エトキシプロピル、テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル、1-(2-メチルプロポキシ)エチル、1-(2-メトキシエトキシ)エチル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチル及び1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルのようなアセタール型の基；イソボルニル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキル、3-オキソシクロヘキシル、4-メチルテトラヒドロ-2-ピロン-4-イル(メバロニックラク톤から導かれる)及び2-メチル-2-アダマンチル、2-エチル-2-アダマンチルのような非芳香族環状化合物の残基などが挙げられる。

これらの基がフェノール性水酸基の水素原子又はカルボキシル基の水素原子に

置換することになる。

これらの保護基は、公知の保護基導入反応によって、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂に導入することができる。また、このような基を有する不飽和化合物を一つのモノマーとする共重合によって、上記の樹脂を得ることもできる。

【0014】

このようなモノマーのうち、酸の作用により解裂する基として、例えば1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルのような脂環族を含む嵩高い基を有するものを併用するとさらに解像度が優れるので好ましい。このような嵩高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。

【0015】

次に、本発明の組成物における酸発生剤を説明する。

酸発生剤は、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、放射線を照射することによって、酸を発生する各種の化合物であることができる。例えば、オニウム塩、ハロゲン化アルキルトリアジン系化合物、ジスルホン系化合物、ジアゾメタンスルホニル骨格を有する化合物、スルホン酸エステル系化合物などが挙げられる。該オニウム塩として、アニオンに一つ又は複数個のニトロ基を含むオニウム塩、アニオンに一つ又は複数個のエステル基を含むオニウム塩などが挙げられる。

このような酸発生剤の具体例を示すと、次のとおりである。

【0016】

ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム テトラフルオロボレート、

ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0017】

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、

p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、

4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

1-(2-ナフトイルメチル) チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、

シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

2-オキソ-2-フェニルエチル チアシクロペンタニウム トリフルオロメタンスルホネート、

2-オキソ-2-フェニルエチル チアシクロペンタニウム パーフルオロブタンスルホネート、

2-オキソ-2-フェニルエチル チアシクロペンタニウム パーフルオロオクタンスルホネート

【0018】

2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン

2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

2-(ベンゾ[d][1,3]ジオキサラン-5-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、

2-(4-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、

2-(3,4,5-トリメトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、

2-(3,4-ジメトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、

2-(2,4-ジメトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、

2-(2-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、

2-(4-ブトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、

2-(4-ペンチルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、

【0019】

ジフェニル ジスルホン、

ジ-p-トリル ジスルホン、

ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、

ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、

ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、

ビス(2,4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、

ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、

(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

【0020】

1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、

2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホネート（通称 α -メチロールベンゾイントシレート）、

1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、

2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、

2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、

4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、

【0021】

N-（フェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、

N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、

N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、

N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、

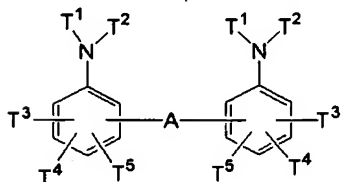
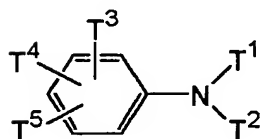
N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフタルイミド、

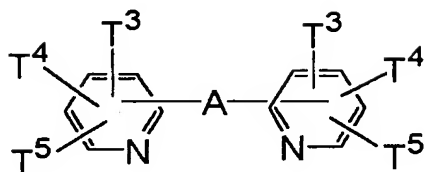
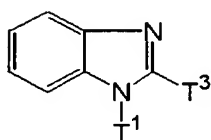
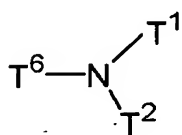
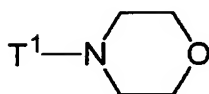
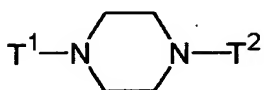
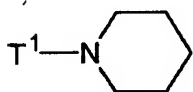
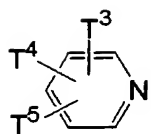
N-（10-カンファースルホニルオキシ）ナフタルイミドなど。

【0022】

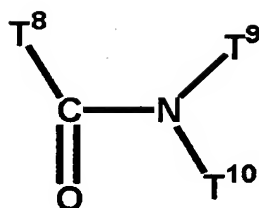
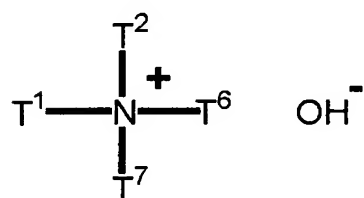
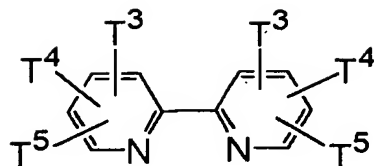
本発明のレジスト組成物においては、有機塩基化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できる。有機塩基化合物として、特に含窒素塩基性有機化合物が好ましい。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。

【0023】





【0024】



[3]

【0025】

式中、 T^1 、 T^2 及び T^7 は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリール上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。

T^3 、 T^4 及び T^5 は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシ上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。

T^6 は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキル上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少

なくとも1個は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましい。

Aは、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数2～6程度であることが好ましい。

また、 $T^1 \sim T^7$ において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

但し、前記式〔3〕化合物における T^1 、 T^2 および T^7 は何れも水素原子であることはない。

$T^8 \sim T^{10}$ は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基または6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで T^8 と T^9 は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0026】

このような化合物として、具体的には、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチ

ルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミン、N,N-ジメチルアニリン、2,6-イソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ビピリジン、2,2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン、1,2-ジ(2-ピリジル)エタン、1,2-ジ(4-ピリジル)エタン、1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン、1,2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1,2-ビス(4-ピリジルオキシ)エタン、4,4'-ジピリジルスルフィド、4,4'-ジピリジルスルフィド、1,2-ビス(4-ピリジル)エチレン、2,2'-ジピコリルアミン、3,3'-ジピコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-オクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、N-メチルピロリドン、ジメチルイミダゾールなどを挙げるができる。

【0027】

さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0028】

本発明のレジスト組成物は、その樹脂重量を基準に、酸発生剤を0.1~20重量%の範囲で含有することが好ましい。

クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の樹脂重量を基準に、0.001~2重量%の範囲で含有することが好ましく、0.01重量%以上1重量%以下の範囲で含有することがさらに好ましい。

本発明の組成物は、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0029】

本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレ

ジスト液組成物となり、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。

例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、 γ -ブチロラク톤のような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0030】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

上記において、本発明の実施の形態について説明を行なったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味及び範囲内でのすべての変更を含むものである。

【0031】

【実施例】

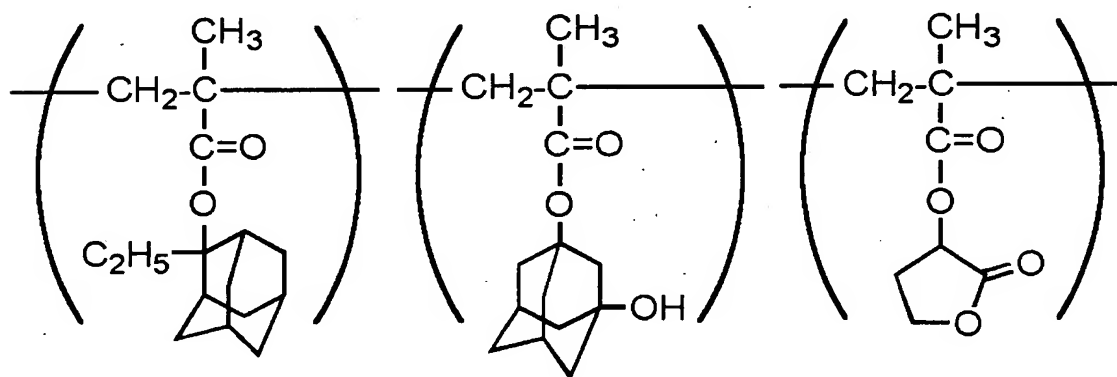
次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、使用量を表す部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0032】

樹脂合成例1（樹脂A1の合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及び α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンを、5:2.5:2.5のモル比（20.0部:9.5部:7.3部）で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。この共重合体は、次式で示される各単位を有するものであり、これを樹脂A1とする。

【0033】



【0034】

樹脂合成例2（メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/p-アセトキシスチレン共重合体（20:80）の合成）

フラスコに、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル39.7g（0.16モル）とp-アセトキシスチレン103.8g（0.64モル）とイソプロパノール265gを入れ、窒素雰囲気下にて75℃まで昇温した。その溶液に、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）11.05g（0.048モル）をイソプロパノール22.11gに溶かした溶液を滴下した。75℃で約0.3時間、還流下で約12時間熟成した後アセトンで希釈し、反応液を大量のメタノールに注いで重合物を沈殿させ、濾別した。

得られたメタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルと p-アセトキシスチレンとの共重合体は、250 g (ただし、メタノールを含んだウェットケーキの重量) であった。

【0035】

樹脂合成例 3 (メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル / p-ヒドロキシスチレン共重合体 (20 : 80)、樹脂 A 2 の合成)

フラスコに、メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルと p-アセトキシスチレンとの共重合体 (20 : 80) 250 g、4-ジメチルアミノピリジン 10.3 g (0.084 モル) およびメタノール 202 g を入れ、還流下にて 20 時間熟成した。冷却後、反応液を氷酢酸 7.6 g (0.126 モル) で中和し、大量の水に注ぐことにより沈殿させた。析出した重合物を濾別し、アセトンに溶解させた後、大量の水に注いで沈殿させる操作を計 3 回繰り返して精製した。

得られたメタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルと p-ヒドロキシスチレンとの共重合体は、95.9 g であった。また、重量平均分子量は約 8600、分散度は 1.65 (GPC 法 : ポリスチレン換算) であり、共重合比は核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) 分光計により、約 20 : 80 と求められた。この樹脂を樹脂 A 2 とする。

【0036】

次に、以上の樹脂合成例で得られた各樹脂のほか、以下に示す原料を用いてレジスト組成物を調製し、評価した。

【0037】

<酸発生剤>

B 1 : トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート

B 2 : 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート

B 3 : トリフェニルスルホニウム トリイソプロピルベンゼンスルホナート

B 4 : ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン

<クエンチャー>

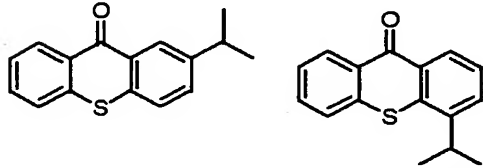
C 1 : 2, 6-ジイソプロピルアニリン、

<添加剤 : 芳香環をする 190 ~ 260 nm に光吸収を持つ化合物>

D 1 : 下記化合物の混合物、分子量 2 5 4

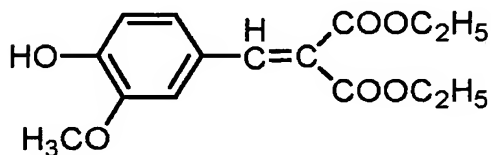
200nm波長でのモル吸光係数=23000 リットル/(mol*cm)

250nm波長でのモル吸光係数=35600 リットル/(mol*cm)



D 2 : 下記化合物、分子量 2 9 4

200nm波長でのモル吸光係数=12000 リットル/(mol*cm)



D 3 : 以下のようにして合成した。

添加剤合成例 1 (添加剤 D 3 の合成)

(1a) メタアクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルと p-アセトキシスチレン共重合体 (30 : 70) の合成

フラスコに、メタアクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル 59.6 g (0.24 モル) と p-アセトキシスチレン 90.8 g (0.56 モル) とイソプロパノール 279 g を仕込んで窒素置換をし、75℃まで昇温した。その溶液に、ジメチル 2'-2-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 11.05 g (0.048 モル) をイソプロパノール 22.11 g に溶かしてから滴下した。75℃で約 0.3 時間、還流下で約 12 時間熟成した後、ACT で希釈し、メタノールにチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。得られたメタアクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルと p-アセトキシスチレン共重合体の粗結晶は 250 g であった。

(1b) メタアクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルと p-ヒドロキシスチレン共重合体 (30 : 70) の合成

フラスコに、(1a) で得られたメタアクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルと p-アセトキシスチレン共重合体 (30 : 70) の粗結晶 250 g と 4-ジメチルアミノピリジン 10.8 g (0.088 モル) とメタノール 239 g を仕込んで

で、還流下、20時間熟成した。冷却後、氷酢酸8.0g(0.133mol)で中和し、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この操作を計3回繰り返した後、得られた結晶を乾燥した。得られたメタアクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとp-ヒドロキシスチレン共重合体の結晶は102.8gであった。また、重量平均分子量は約8200、分散度1.68(GPC法:ポリスチレン換算)であり、共重合比は核磁気共鳴(^{13}C -NMR)分光計により、約30:70と求められた。この樹脂を添加剤D3とする。

<溶剤>

E1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 104.5部

γ -ブチロラクトン 5.5部

E2:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 130部

【0038】

実施例1~6及び比較例1~3

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0039】

樹脂(種類及び量は表1記載)

酸発生剤(種類及び量は表1記載)

クエンチャー(種類及び量は表1記載)

添加剤(種類及び量は表1記載)

溶剤(種類及び量は表1記載)

【0040】

シリコンウェハー上に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が、0.185 μm となるようにスピコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、表1の「PB」の欄に示す温度で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれのウェハーに、ArFエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、輪帯照明($\sigma_{\text{out}}=0.75$ 、 $\sigma_{\text{in}}=0.50$)〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光

後は、ホットプレート上にて表1の「PEB」の欄に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。有機反射防止膜基板上のもので現像後のブライトフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表2に示した。

なお、ここでいうブライトフィールドパターンとは、外枠がクロム層（遮光層）で、その枠の内側にガラス面（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（遮光層）が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残るパターンである。

また、石英ウェハー上に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が、 $0.185\mu\text{m}$ となるようにスピコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、表1の「PB」の欄に示す温度で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれのウェハーの透過率を、分光光度計〔ベックマン製の“DU-640”、石英ウェハーをブランクに使用した。〕を用いて測定した。

また、モル吸光係数は、化合物を CH_3CN に溶解し、光路長1cmの石英セルを用いて、分光光度計〔日立U-3500型〕で測定した。

モル吸光係数の計算は、分光光度計で得られた吸光度（単位は $1/\text{cm}$ ）を、モル濃度（単位は $\text{mol}/\text{リットル}$ ）で割って求めた。モル吸光係数の単位は、 $\text{リットル}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ である。

【0041】

実効感度： $0.14\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。

解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

パターン壁面の平滑性： 密集ラインアンドスペースパターン（ライン：スペース＝1：1）および孤立スリットパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し比較例1よりも滑らかになっているものを○、変化の無いものを×として判断した。

透過率： 石英ウェハー上に 0. 1 8 5 μm 膜厚で塗布した膜の、193nmの光に対する透過率。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	添加剤	溶剤	P B	P E B
実施例 1	A1/10部	B1/0.55部	C1/0.06部	D1/0.3部	E1	100℃	120℃
実施例 2	A1/10部	B1/0.55部	C1/0.06部	D1/0.3部	E1	115℃	120℃
実施例 3	A1/10部	B1/0.55部	C1/0.03部	D1/0.4部	E1	115℃	120℃
実施例 4	A1/10部	B2/0.40部	C1/0.03部	D1/0.2部	E1	115℃	120℃
実施例 5	A1/10部	B1/0.55部	C1/0.06部	D2/0.3部	E1	100℃	120℃
実施例 6	A1/10部	B1/0.55部	C1/0.06部	D2/0.3部	E1	115℃	120℃
比較例 1	A1/10部	B1/0.55部	C1/0.03部	—	E1	115℃	120℃
比較例 2	A1/10部	B2/0.40部	C1/0.03部	D3/0.2部	E1	115℃	120℃
比較例 3	A1/10部	B2/0.40部	C1/0.03部	D3/0.5部	E1	115℃	120℃

【 0 0 4 3 】

【表 2】

例 No.	実効感度 (mJ/cm^2)	解像度 (μm)	パターン壁面の 平滑性	透過率 (%)
実施例 1	17.5	0.14	○	54.8
実施例 2	18.5	0.14	○	54.8
実施例 3	9.5	0.13	○	52.5
実施例 4	6.0	0.13	○	57.7

実施例 5	18.0	0.13	○	61.4
実施例 6	18.0	0.13	○	61.4
<hr/>				
比較例 1	7.5	0.13	--	66.6
比較例 2	5.0	0.13	×	57.0
比較例 3	5.5	0.14	×	46.9
<hr/>				

【 0 0 4 4 】

実施例 7 ～ 8 及び比較例 4

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【 0 0 4 5 】

樹脂 A 2 4. 3 部 / D 3 5. 7 部

酸発生剤 B 3 0. 3 3 部 / B 4 0. 3 3 部

クエンチャー C 1 0. 0 4 部

添加剤 D 1 量は表 3 記載

溶剤 E 2 1 3 2 部

【 0 0 4 6 】

シリコンウェハー上に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が、 $0.25 \mu\text{m}$ となるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、 110°C で 60 秒間プリバークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれのウェハーに、KrF エキシマステッパー [(株)ニコン製の “NSR-2205EX12B”、 $\text{NA}=0.55$ 、輪帯照明 ($\sigma_{\text{out}}=0.8$ 、 $\sigma_{\text{in}}=0.53$)] を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて 120°C で 60 秒間ポストエクスポージャーバークを行い、さらに 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間のパドル現像を行った。有機反射防止膜基板上のもので現像後のブライトフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表 4 に示した。

なお、ここでいうブライトフィールドパターンとは、外枠がクロム層 (遮光層

）で、その枠の内側にガラス面（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（遮光層）が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残るパターンである。

また、石英ウェハー上に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が、 $0.28\mu\text{m}$ となるようにスピコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、 110°C で60秒間プリバークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれのウェハーの透過率を、分光光度計〔ベックマン製の“DU-640”、石英ウェハーをブランクに使用した。〕を用いて測定した。

また、モル吸光係数は、実施例1と同様にして求めた。

【0047】

実効感度： $0.24\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。

解像度： 実施例1と同様にして求めた。

パターン壁面の平滑性： 密集ラインアンドスペースパターン（ライン：スペース＝1：1）および孤立スリットパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し比較例4よりも滑らかになっているものを○、変化の無いものを×として判断した。

透過率： 石英ウェハー上に塗布した膜の、膜厚 $0.25\mu\text{m}$ 当たりの 248nm の光に対する透過率。

【0048】

【表3】

例 No.	添加剤の量
実施例7	0.26部
実施例8	0.50部
比較例4	なし

【 0 0 4 9 】

【表 4】

例 No.	実効感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン壁面の 平滑性	透過率 (%)
実施例 7	16.5	0.15	○	74
実施例 8	18.0	0.15	○	66
比較例 4	13.5	0.15	--	86

【 0 0 5 0 】

【発明の効果】

本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、レジスト膜厚の薄膜化、あるいは高反射基板への適用時に問題となる、定在波効果によりレジスト側面が波打つ現象やパターン側面の平滑性の低下を著しく改善したレジストパターンを与え、またドライエッチング耐性や感度、解像度などのレジスト諸性能も良好である。したがって、この組成物は、A r F や K r F エキシマレーザーなどを用いた露光に適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 K r F や A r F などのエキシマレーザーリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に高反射基板への適用時に生じる又はレジスト膜厚の薄膜化によって生じる、定在波効果によるパターン壁面の平滑性の低下を改善したポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 それ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、酸発生剤、及び芳香環を有し、分子量 1 0 0 0 以下であり、1 9 0 n m ～ 2 6 0 n m の波長領域に、モル吸光係数が 1 0 0 0 リットル / (m o l * c m) 以上の光吸収を持つ化合物を含有し、該化合物が樹脂に対して 0 . 0 1 ～ 2 0 重量 % の範囲である化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-111280
受付番号	50300627264
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 4月21日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	中山 亨

【選任した代理人】

【識別番号】	100119471
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友 化学知的財産センター株式会社
【氏名又は名称】	榎本 雅之

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 8日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社